المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

معهد بحوث البتروكماويات









البوليمرات

إعداد

د. جمال الرفاعي

د. فارس السويلم

١٤٣٢هـ - ٢٠١١م

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

معهد بحوث البتروكيماويات



البوليمرات

تركيبها وخصائصها

إعداد

د. جمال الرفاعي

د. فارس السويلم

١٤٣٢هـ/٢٠١١م

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

يرجع أصل كلمة بوليمر (Polymeros) إلى اللغة الإغريقية حيث تتكون من جزئين هما بولي (Poly) وتعني متعدد و مير (Meros) وتعني جزء. وتتميز البوليمرات بارتفاع أوزانها الجزيئية حيث يمكن أن تترواح من ١٠٠٠ إلى أكبر من ١٠٠,٠٠٠ وقد عرفت البوليمرات منذ القدم على هيئة مطاط يستخرج من الأشجار التي سميت آنذاك بالأشجار الباكية (Crying Trees).

يمكن أن نرى البوليمرات في تطبيقات متعددة مثل الأجهزة المنزلية ومواد البناء كالطلاءات وعلب التعبئة والتغليف والإطارات وألياف النسيج والمنتجات الطبية والجراحية ومواد الصحة العامة وقطع غيار السيارات والمعدات الكهربائية والإلكترونية وفرش الإسفنج والأصماغ وألعاب الأطفال ومنتجات التجميل والإسمنت وغير ذلك كثير.

يمكن أن تكون هذه البوليمرات التي نشاهدها في حياتنا إما طبيعية أو مصنعة، حيث توجد البوليمرات في الطبيعة على هيئة سللوز ونشاء في الأخشاب والنباتات. ويعتبر الحمض النووي (DNA) والبروتين والكولاجين والحرير أمثلة على المكونات البوليمرية الناتجة عن الكائنات الحية. لكن معظم مانشاهده من بوليمرات هي صناعية حيث يتم إنتاجها من البترول والغاز الطبيعي. ومما يميز البوليمرات هو تعدد مواصفاتها وخصائصها، سواءً كانت صلبة أو لينة أو مطاطية، شفافة أو معتمة، عازلة أو ناقلة للكهرباء أحياناً، مقاومة للظروف المحيطة وخفيفة الوزن. كما أن لبنيتها أهمية بالغة في تنوع منتجاتها حيث أن جزيئاتها مبنية على هيئة سلاسل يمكن ربطها بطرق متنوعة لتعطي منتجات بمواصفات متميزة.

يشيع بين الناس تسمية البوليمرات بالمواد البلاستيكية وقد ارتبطت هذه المسميات بمحيطنا وعاداتنا المعاصرة، حيث فرضت هذه المواد نفسها على كل مناحي فعالياتنا اليومية ابتداءً من السلع ذات الإستخدام العادي جداً ووصولاً إلى الأجهزة التقنية عالية التطور. ويتم إنتاج المواد البوليمرية ومنها البلاستيكية على هيئة حبيبات أو مسحوق أو سائل. ولكي يتم تسويقها للمستهلك النهائي لابد من

إخضاعها لعمليات تحويل إلى سلع مناسبة. ولهذا يقوم صانعوا المواد البلاستيكية بتحويل ما يزيد عن ٨٥٪ من الإنتاج العالمي من المواد البلاستيكية بتشكيلها، أما النسبة المتبقية فيتوزع أهمها على صناعات الوورنيش والطلاءات والمواد اللاصقة.

تستخدم المواد البلاستيكية في جميع دول العالم، ويبلغ ما تستهلكه صناعة مواد التعبئة ٣٧٪ من الإنتاج العالمي، وفي مجال البناء ١٧٪، وفي المواد الكهربائية ٩٪، وفي صناعة السيارات ٤٪.

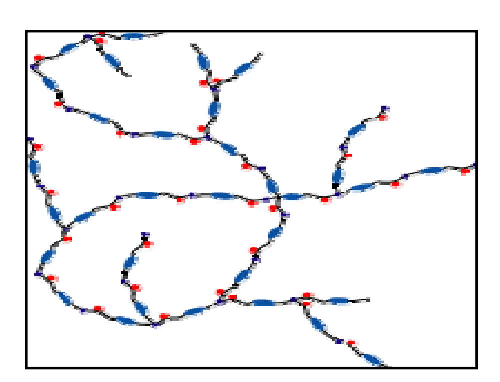
ومن مميزات المواد البلاستيكية مايلي:

- انخفاض تكلفتها حيث تصنع من مواد أولية رخيصة ومتوفرة.
- خفة وزنها مقارنة بالمواد الأخرى كالحديد.
- تنوع خصائصها مثل المرونة والقساوة ومقاومة الحرارة والتآكل مما يزيد من مجالات استخداماتها.
- سهولة القولبة والتشكيل.
- تتميز بقدرة عالية على العزل الحراري.
- يمكن استخدامها لتخزين كم هائل من المعلومات على حوامل قليلة الوزن والقياس (CD، DVD ، كروت ذاكرة، وغيرها)
- جزء كبير من المنتجات البلاستيكية يمكن إعادة تدويره وتصنيعه من جديد.

تركيب المواد البوليمرية

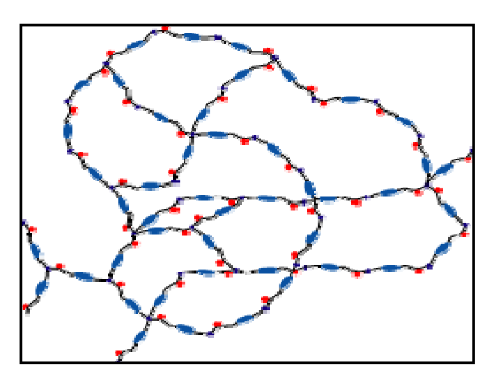
تتكون جزئيات البوليمرات من جزيئات صغيرة متكررة تدعى مونوميرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية لتصبح على هيئة سلاسل ممتدة أو متشعبة أو حلقية. تتكون هذه السلاسل من وحدات جزيئية متكررة، فعلى سبيل المثال يتشكل جزيء البولي إيثيلين من مجموعة كبيرة متسلسلة من وحدات $- CH_2 -$ الناتجة عن جزيئات الإيثيلين. ويمكن لهذا العدد من الوحدات المتكررة أن يكون كبيراً جداً قد يصل لـ ١٠٠,٠٠٠ وحدة تجعل من هذه السلاسل جزيئات ضخمة على المقياس الذري بالطبع، حيث أنها تبقى صغيرة جداً بالمقاييس العادية بحيث لا تتجاوز أطوالها بضعة مايكرومترات.

في حالة الجزيئات البوليمرية الخطية تتوضع الجزيئات في السلسلة بصورة خطية. ومع ذلك فإنه من النادر جداً أن تكون هذه الجزيئات خطية بصورة صرفة تماماً حيث يمكن أن تحتوي على بعض التفرعات. يوضح الشكل (١) رسماً تخطيطياً لسلسلة بوليمرية متفرعة.



شكل (١):رسم تخطيطي يبين شكل السلاسل البوليمرية المتفرعة

كما يمكن للسلاسل البوليمرية أن تكون مرتبطة فيما بينها مشكلةً تركيباً متشابكاً يحوِّل المجموع البوليمري إلى سلسلة واحدة عالية الضخامة كما في الشكل (٢).



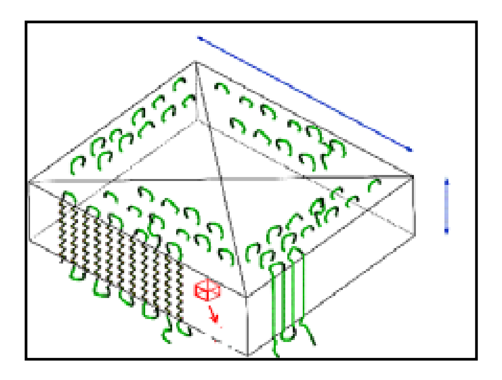
شكل (٢): رسم تخطيطي يبين جزيئاً ضخماً يشكل شبكة سلاسل مترابطة فيما بينها

تحدد طبيعة السلاسل الجزيئية بصورة جزئية خصائص البوليمرات، فعلى سبيل المثال يتميز التيفلون المعروف كيميائياً بعديد رباعي فلور الإيثيلين (Poly Tertiary Floro-Ethylene PTFE)، بخصائص عدم الالتصاق ومقاومة الحرارة بسبب وجود ذرات الفلور في جزيئاته لذلك نجده يستخدم في أوعية الطبخ المنزلية.

وتعتمد خصائص المواد البوليمرية أيضاً بصورة كبيرة على طريقة تجمع الجزيئات البوليمرية. فهي إما أن تكون مجتمعة بطريقة عشوائية (غير مرتبة)، أو مرتبة قليلاً أو متكدسة أو مصفوفة طولياً أو ممتدة أو مطوية على نفسها أو مختلطة، وذلك يؤدي للحصول على تراكيب مجهرية متنوعة.

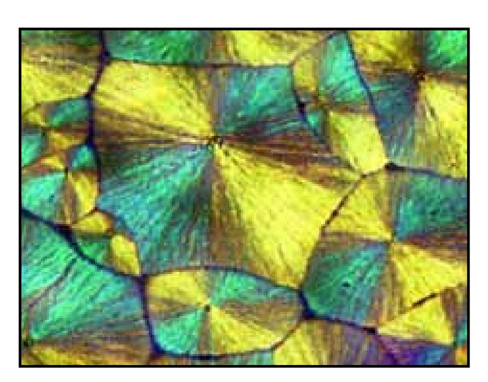
تكون الجزيئات البوليمرية في التركيب عديم الشكل مرنة ومجتمعة بشكل عشوائي بدون أي نظام ترتيبي. إلاَّ أن ذلك يعطي مادة متجانسة إلى حَدٍّ ما. وبصورة عامة تكون البوليمرات عديمة الشكل التي لم تخضع لأية إضافات عبارة عن مواد شفافة مثل عديد الستايرين (Polystyrene PS) وعديد ميتاكريلات

المثيل (Poly-Methyl-Metha-Acrylate PMMA)، وقوارير الماء المصنوعة من عديد إيثيلين تيرفثالات (Poly-Ethylene Terephthalate PET). إلا أنه يجب أن نلفت النظر إلى أن صفة الشفافية ليست مرتبطة دائماً بالخاصية اللابلورية في المادة. وبعض البوليمرات تتميز بتركيب بلوري كما في عديد الإيثيلين حيث تنطوي سلاسله الجزيئية الخطية غير المتفرعة على نفسها كما هو مبين في الشكل (٣).



شكل (٣): تكوين التركيب البلوري في البولي إيثيلين

في بعض الظروف المناسبة للبلورة يتاح للبلورات أن تنشأ بقياسات أطول بكثير تصل لعدة ميكرومترات بحيث تصبح قابلة للرؤيا بواسطة المجهر الضوئي كما في الشكل (٤). نلاحظ أن نمو هذه البلورات يحدث بطريقة قطرية لذلك نطلق عليها أسم أقراص بلورية. ومما يجدر ذكره أنه يفضل في الصناعة أن تبقى هذه الأقراص صغيرة لأن زيادة كبرها يجعل المادة البوليمرية هشة.



الشكل (٤): أقراص بلورية في بولي كبريت الفنيلين كما تبدو تحت المجهر الضوئي.

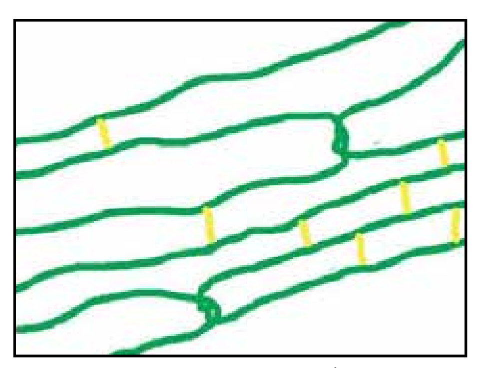
ويمكن أن توجد البوليمرات على هيئة ألياف حيث عرفت الألياف الطبيعية واستخدمت منذ وقت طويل على هيئة خيوط نسيجية وحبال. ويعد القطن والكتان والقِنَّب أمثلة على هذه الألياف. تتميز هذه الألياف بأشكال ممتدة جداً بإتجاه واحد. ويتم استغلال هذه الخامات بسبب قوتها الميكانيكية وهي ميزة تعود إلى وجود مكون السللوز فيها وهو عبارة عن بوليمر طبيعي. ومن الألياف الطبيعية أيضاً يمكننا تمييز كل من الصوف والحرير.

كما يوجد ايضاً الياف بوليمرية صناعية من أشهرها النايلون (عديد الأميد) حيث يعد من بين أول البوليمرات الصناعية التي تم تحضيرها. تتميز الألياف االصناعية بأطوال متنوعة وتعد أقطار هذه الألياف ضئيلة جداً وتتراوح بين ١٠-٥٠ ميكرومتر وقد تقل عن ١٠ ميكرومتر في حالات الألياف المجهرية. تجمع هذه الألياف على هيئة خيوط على النحو المبين في الشكل (٥).



شكل (٥): قطعة قماش تبدو فيها الخيوط المتصالبة المكونة من حزم من الألياف (صورة بالمجهر الإلكتروني).

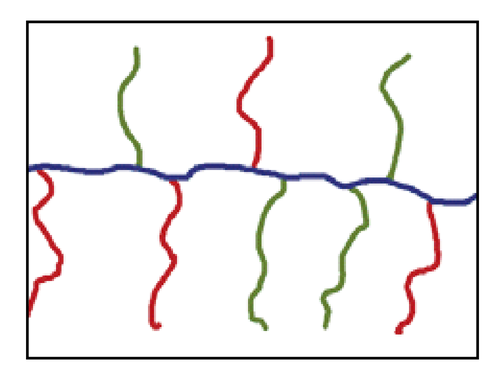
تتميز الألياف بتراكيب دقيقة متنوعة، حيث يمكنها أن تكون لا بلورية (ألياف شفافة من بولي ميتاكريلات المثيل المستخدم في مجال البصريات أو خيوط البولي أميد المستخدمة في صيد الأسماك)، أو نصف بلورية. إلا أن الجزيئات البوليمرية تكون في الغالب مشدودة بطريقة متوازية في نفس اتجاه محور الألياف لأجل ذلك تتميز الألياف بمقاومة شد عالية. ولأجل ذلك كان بالإمكان تصنيع ألياف ذات مقاومة عالية، بشرط أن تكون هذه الجزيئات مجتمعة. ويمكن تحقيق ذلك من خلال التداخل بين السلاسل أو بوجود روابط هيدروجينية بينها كما هو الحال في الشكل (٦).



شكل (٦): في ألياف عالية المقاومة تكون الجزيئات (الخضراء) متوازية ومرتبطة فيما بينها بواسطة عقد أو بروابط هيدروجينية (باللون الأصفر).

ومن أشكال البوليمرات التي تتمتع بتركيب مميز المواد الرغوية البوليمرية مثل الإسفنج الصناعي ويتم تصنيعها بإدخال فقاعات غازية دقيقة داخل جسم المادة البوليمرية. ومن الأمثلة المعروفة على البوليمرات الرغوية الفُرُش الإسفنجية المصنوعة من عديد اليوريثان وعديدالإستر، حيث يتميز الأول بمرونته (صناعة الفرش) ويتميز الثانية بخصائص عزل جيدة (صناعة البناء) أو بقدرته على امتصاص الصدمات (صناعة التعبئة).

كما يمكن ايجاد مواد بوليمرية بتركيب فريد وذلك بخلط أكثر من نوع من البوليمرات للحصول على مواد ذات خصائص جيدة. إلا أن بعض البوليمرات يمكن أن تنفصل عن بعضها بقوة عند خلطها مما يمنع من الاستفادة من خلائطها. لتجنب هذه المشكلة كان بالإمكان جمع مونوميرات هذه البوليمرات كيميائياً في نفس الجزيئة البوليمرية مما يؤدي للحصول على بوليمرات يمكن استخدامها في مجالات تقنية عالية. وكمثال على هذه البوليمرات يمكن للجزيء البوليمري التساهمي أن يحتوي في نفس الوقت على جزيء الإيثيلين وجزيء البروبيلين حيث نحصل على جزيء إيثيلين – بروبيلين بوليمري.كما يمكن للبوليمر التساهمي أن يحتوي على ثلاثة مكونات جزيئية كما هو مبين في الشكل (٧).



شكل (٧): جزيء بوليمري تساهمي مؤلف من ثلاث مكونات.

المواد المضافة للبوليمرات

لكي تحقق البوليمرات الأغراض المطلوبة منها لا بد من تحسين مواصفاتها وخصائصها بإضافة مركبات كيميائية للبوليمر الأساسي النقي. ومن المواصفات التي يتم تحسينها بهذه الإضافات: الصلابة، المظهر (بإضافة عوامل نفخ مثلاً)، اللون (بإضافة أصباغ)، المقاومة الكيميائية (بإضافة مضادات أكسدة).

فعلى سبيل المثال تستخدم مواد ملدنة لبعض البوليمرات لتسهيل وتحسين عمليات تشكيلها إلى سلع وذلك بجعلها أكثر مرونة أو أكثر سيولة عند تسخينها ويعد بولي كلوريد الفينيل (PVC) منتجاً صلباً وقاسياً ومع ذلك يستخدم في صناعة الخراطيم أو الأقمشة المشمعة إذا أضفنا له مادة ملدنة مناسبة تجعله مرناً.

خصائص المواد البوليمرية

يمكن تصنيف المواد البوليمرية تبعاً لطريقة تأثرها ببعض المؤثرات الخارجية مثل الحرارة والمؤثرات الميكانيكة وغير ذلك.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

تشتمل هذه الخصائص على مميزات عديدة منها: عدم النفاذية للسوائل والغازات، المقاومة الكيميائية للمذيبات، المقاومة للأشعة فوق البنفسجية لذلك تستخدم البوليمرات في صناعة الألبسة غير النفاذة وفي مجال التعبئة وفي المعلبات الحافظة وفي قوارير المختبرات وفي صناعة الكابلات وغير ذلك كثير.

الخصائص الحرارية

نلاحظ أن بعض البوليمرات - المواد البلاستيكية في الغالب - تنصهر عند تعرضها للحرارة العالية كما ينصهر الثلج . ويطلق على تلك البوليمرات المتلينة حرارياً (Thermoplastics). وتعتبر مواد عديد الإيثيلين وعديد البروبيلين (وهي التي يصنع منها علب العصائر والألبان وأكياس التسوق وعلب حفظ الأطعمة وغيرها) وعديد الإستر (حيث يصنع منه علب المياه والمشروبات الغازية والملابس) أمثلة على هذه الأنواع من البوليمرات. لكن بالمقابل، تشكل هذه الخاصية ميزة

لهذه المواد حيث يمكن تشكيلها بعد صهرها بإستخدام وسائل صناعية مختلفة مثل الحقن والبثق والضغط وغيرها على غرار المتبع في تصنيع المعادن، إلاَّ أن درجات الحرارة المستخدمة لصهر المواد البلاستيكية أقل بكثير وتتراوح بين ٨٠-٣٠٠ °م.

أما المواد المتصلدة حرارياً (Thermosetting) فهي أقل استخداماً من المواد المتميعة حرارياً كما أن عمليات تصنيعها وتشكيلها مختلفة جداً، حيث يتم تشكيلها عندما تكون بحالة طرية قبل أن تتصلب تحت تأثير حرارة التسخين والمواد الكيميائية المضافة التي تحرض تفاعل البلمرة. وبمجرد تشكيل هذه المواد لا يمكن إعادة صهرها ثانية وبالتالي فإن تشكيلها يتم لمرة واحدة فقط. لو حاولنا تسخين هذه المواد فإنها ستحترق وتتفكك، يطلق على هذه المواد تسمية راتنجات لتمييزها عن باقي المواد البلاستيكية، وتصنع على هيئة مواد لاصقة أو طلاءات.

الخصائص الميكانيكية

تنجح البوليمرات في أدائها للأغراض المطلوبة منها جزئياً من خلال سهولة إعطائها الأشكال المطلوبة (أكثر في الحالة المنصهرة). فهي لدنة كما هو اسمها (لدائن)، وتتراوح لدونتها بين الحالات شديدة الصلابة والقابلة للكسر إلى الحالات شديدة الطراوة (عجينية) أو المطاطة.

تصف الخصائص الميكانيكية للبوليمرات سلوكياتها تجاه التأثيرات الميكانيكية مثل الضغط، السحب، الفتل، الصدم. وبصورة أخرى معرفة ما إذا كان تركيب وشكل البوليمر سيبقى ثابتاً مع مرور الزمن حتى لو تعرض إلى بعض المؤثرات.

تفضل بعض البوليمرات عن غيرها بسبب ثباتها البعدي (مثل مواد البولي إستر العطرية)، ويفضل بعضها بسبب مرونته التي تضفي عليه قدرات عالية على امتصاص الصدمات كما هو حال مواد المطاط التي تستخدم في الإطارات وفي نعال الأحذية وفي الفرش والألياف اللدنة (البولي يوريثان).

تخضع بعض البوليمرات إلى ظاهرة التحول الزجاجي، ويتميز كل بوليمر منها بدرجة تحول زجاجي خاصة به. تكون هذه البوليمرات عند درجات الحرارة الأقل

من درجة حرارة تحولها الزجاجي قاسية قابلة للكسر مثل الزجاج بينما تصبح عند رفع درجة الحرارة إلى درجة أعلى من درجة تحولها الزجاجي لينة وأكثر لدونة.

الخصائص الضوئية والكهربية

تتميز البوليمرات بخصائص تزيد من أهميتها ومجالات استخدامها مثل الشفافية (كما في الأقراص المدمجة (CD) و قوارير الماء)، أو نصف الشفافية، أو اللا إنفاذية، أو التلون.

كما تستخدم البوليمرات على نطاق واسع كمواد عازلة للكهرباء، وبصورة خاصة في الدارات الإلكترونية والكابلات الكهربائية. كما توجد أيضاً بالمقابل بوليمرات ناقلة للكهرباء في حالتها النقية أو بخلطها بدقائق كربون ناقلة (بوليمرات مركبة).

وتتميز بعض الجزيئيات البوليمرية بالتوجه بتأثير حقل كهربائي. تستخدم هذه الخاصية في وسائط العرض الحاوية على بوليمرات ذات تركيب بلوري سائل. في حالة عدم تطبيق الحقل تكون اتجاهات الجزيئات في حالة فوضى عشوائية وتكون المادة ذات هيئة معتمة حليبية اللون. أما عند تطبيق الحقل فإن الجزيئات سوف تتوجه في نفس الجهة وتدع الضوء يمر من خلالها مما يجعل المادة تتحول إلى الحالة الشفافة.

نواحي بيئية

رغم أهمية المواد البوليمرية في حياة الناس اليومية ومساهمتها الفاعلة في دعم الاقتصاد العالمي، الأ أن هناك أضراراً بيئية واقتصادية تنتج عن الاستهلاك المطرد لتلك المواد في مختلف مناحي الحياة العصرية، منها ما يلي:

- ان معظم البوليمرات المستخدمة في مختلف التطبيقات لها عمر استخدام قصير جداً، لهذا فانها تصير إلى مواد مهملة (Disposable) وبالتالي فانها تسهم وبشكل كبير في زيادة كمية النفايات.
- أن البوليمرات تتصف بقلة كثافتها النوعية لذا فان اوزان قليلة جداً من تلك المواد يكفي لصنع احجام كبيرة نسبياً، فمثلاً يمكن صنع عبوة مياه بلاستيكية بحجم ٥ لتر وذلك باستخدام حوالي ١٠٠جرام فقط من مادة عديد الإيثيلين

الترفثالاتي، (Polyethyleneterephthalate، PET)، وهذا له اثر سلبي على المساحات المخصصة لردم النفايات.

- تشتهر المواد البوليمرية بصعوبة تحللها مقارنة بالمواد التقليدية كالحديد، وهذا يتطلب زيادة في اعداد مرادم النفايات.
- قد يسهم تحلل بعض المواد التي تضاف لتحسين خصائص البوليمرات عند ردمها الى الحاق الضرر بالنظام البيئي.
- أن ردم تلك المواد وعدم الاستفادة منها عبر برامج اعادة تدوير النفايات يعد هدراً اقتصادياً لامبرر له.

إن مشكلة النفايات البوليمرية وخاصة المواد البلاستيكية اصبحت تؤرق الكثير من دول العالم، ففي الولايات المتحدة الامريكية بلغت نسبة النفايات البلاستيكية ١١،٩ ٪ من مجموع النفايات البلدية الصلبة في عام ٢٠٠٥ م وذلك حسب احصاءات وكالة حماية البيئة الامريكية (EPA). وفي المملكة العربية السعودية لاتوجد احصاءات دقيقة عن كمية النفايات البلاستيكية وانواعها وذلك نظراً لعدم وجود تشريعات تلزم باعادة تدوير النفايات البلاستيكية والحد من ردمها في مدافن النفايات البلدية كما هو معمول به في بعض الدول المتقدمة، هذا بالرغم من ان النظام الاساسي للحكم ينص في احدى مواده على الاهتمام بحفظ البيئة من التلوث. ويقدر معدل انتاج الفرد اليومي من النفايات في المملكة العربية السعودية بحوالي ١,٨ كغم، واوضحت دراسة حديثة قامت بها امانة مدينة الرياض ان النفايات البلاستيكية تشكل حوالي ١٧ ٪ من مجموع المخلفات البلدية الصلبة. وقد نص الاس الاستراتيجي الرابع من الخطة الوطنية للصحة والبيئة على ضرورة تبني سياسات اعادة تدوير النفايات. وفي الاونة الاخيرة تم السماح بمنح تصاريح للقطاع الخاص لممارسة عمليات اعادة التدوير للنفايات، ففي مدينة جدة يتم فرز النفايات البلاستيكية ولكن ذلك يجري عند المدفن وهو بلاشك غير حضاري وغير مجدي اقتصادياً، حيث لابد من تفعيل المشاركة بين القطاع الحكومي ممثلاً في امانات المدن والقطاع الخاص من خلال مصانع المواد البلاستيكية وذلك بانشاء مراكز لتجميع وفرز النفايات البلاستيكية قبل ان تختلط بالنفايات الاخرى في الأحياء والمجمعات السكنية.

مع تحيات اللجنة الإعلامية

معهد بحوث البتروكيماويات

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

ص.ب ٦٠٨٦ الرياض ١١٤٤٢

هاتف/ ٤٨٨٣٧٧٩ - فاكس/ ٤٨١٣٦٧٠

بريد إلكتروني / papri@kacst.edu.sa

مطابع مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

رقم الوثيقة / 14P0002-BKT-0001-AR02